



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07099102 A**(43) Date of publication of application: **11.04.95**

(51) Int. Cl.

H01C 7/04
C04B 35/495
C04B 35/50

(21) Application number: **05346652**(22) Date of filing: **22.12.93**(30) Priority: **07.05.93 JP 05131451**(71) Applicant: **NGK SPARK PLUG CO LTD**

(72) Inventor: **IWATANI MASAKI**
HAYASHI KYOHEI
MATSUZAKI HIROSHI
SUEMATSU YOSHIRO

(54) **PORCELAIN COMPOSITION FOR THERMISTOR,
 AND THERMISTOR ELEMENT**

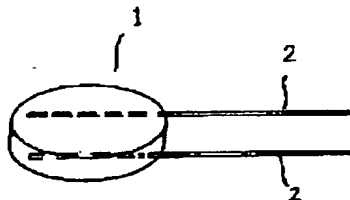
can be used as a temperature detector for each kind of furnace.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

PURPOSE: To easily change the resistance value and maintain a stable resistance value even at high temperature by specifying the mixture rate of high-inductive substance and low-inductive substance having a specified element composition.

CONSTITUTION: This is a porcelain composition for a thermistor which is shown by $(M^1M^2O_3)_1X.(M^1AlO_3)X$, when defined that M^1 shows one or more kinds of elements being selected from among the elements belonging to the group 3A excluding La, and that M^2 shows one or more kinds of elements being selected from among the elements belonging to groups 4A, 5A, 6A, 7A, and 8A. And, this is molded in the shape shown in the figure, which has two electrode lines 2 consisting of platinum wires by charging the powder of such composition into a mold and pressing it. A thermistor element 1 is obtained baking the molded item. The thermistor element being obtained this way is excellent in stability at high temperature, and can be used in a wide range, and is strong in mechanical strength, and



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-99102

(43) 公開日 平成7年(1995)4月11日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 C 7/04

C 0 4 B 35/495

35/50

C 0 4 B 35/ 00

J

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-346652

(22) 出願日 平成5年(1993)12月22日

(31) 優先権主張番号 特願平5-131451

(32) 優先日 平5(1993)5月7日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004547

日本特殊陶業株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

(72) 発明者 岩谷 雅樹

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日

本特殊陶業株式会社内

(72) 発明者 林 恭平

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日

本特殊陶業株式会社内

(72) 発明者 松崎 浩

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日

本特殊陶業株式会社内

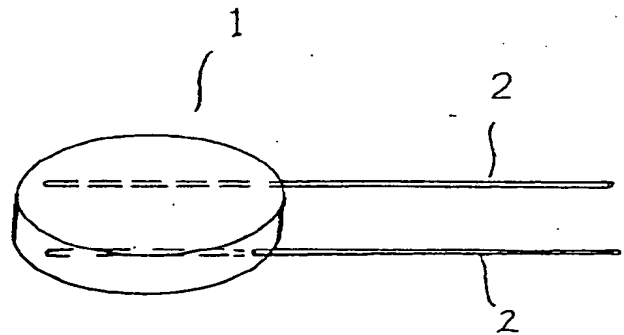
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 サーミスタ用磁器組成物およびサーミスタ素子

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 広い温度範囲で、安定な抵抗値を示し、然も長期間にわたって使用できるサーミスタ用磁器組成物を提供する。

【構成】 高温で安定な導電性物質と高温で安定な絶縁性物質の混合割合を調節する、特にM¹をLaを除く3A族に属する元素から選ばれた元素、M²を4A族、5A族、6A族、7A族、8族に属する元素としたとき、(M¹ M² O₃)_{1-x}・(M¹ Al O₃)_xで表されることを特徴とするサーミスタ用磁器組成物。この磁器組成物よりなるサーミスタは高温における安定性が高く、また抵抗値を最適に選ぶことができるため広い温度範囲で使用することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 M^1 はLaを除く3A族に属する元素から選ばれた1種または2種以上の元素を示し、 M^2 は4A族、5A族、6A族、7A族及び8族に属する元素から選ばれた1種または2種以上の元素を示すとしたとき、 $(M^1 M^2 O_3)_{1-x} \cdot (M^1 AlO_3)_x$ で表されることを特徴とするサーミスタ用磁器組成物。ただし、 X は $0.8 > X > 0$ とする。

【請求項2】 M^1 をY、Sm、Pr、Nd、Dy、Ho、Er、Gd及びYbの内から選ばれた1種または2種以上の元素とし、 M^2 をCr、Ti、Mn、V、Fe及びCoの内から選ばれた1種または2種以上の元素としたことを特徴とする請求項1に記載のサーミスタ用磁器組成物。

【請求項3】 X を0.05以上かつ0.5以下としたことを特徴とする請求項1ないし請求項3に記載のサーミスタ用磁器組成物。

【請求項4】 M^1 をYまたはGdとし、 M^2 をCrとする請求項1に記載のサーミスタ用磁器組成物。

【請求項5】 請求項1から請求項4のいずれかに記載のサーミスタ用磁器組成物に焼結助剤を加えたことを特徴とするサーミスタ用磁器組成物。

【請求項6】 請求項1ないし請求項5に記載のサーミスタ用磁器組成物を主成分とするサーミスタ素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の技術分野】 本発明は高温における安定性の優れたサーミスタ用磁器組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 高温で使用できるサーミスタ用材料として従来から、(a)コランダム型結晶構造を主体とする材料（例えば特開昭50-118294号公報、「ファインセラミックハンドブック」浜野健也著、朝倉書店1984年発行）、(b)スピネル型結晶構造化合物を主体とした材料（例えば特開昭49-63995号公報）、(c)ジルコニア系を主体とする材料（例えば「内燃機関」第30巻第8号第98頁）、(d)ペロブスカイト型結晶構造化合物を主体とした材料が使用されてきた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、(a)コランダム型結晶構造を主体とする材料は大幅に抵抗-温度特性を調整することができない。例えば、添加剤を多く加えると安定なコランダム構造でなくなり、熱安定性が劣化する等の問題があった。

【0004】 (b)スピネル型結晶構造化合物を主体とした材料は温度-抵抗変化率（温度勾配定数 β ）が大きいため広い温度域で使用できない等の問題があった。また、 $NiAl_2O_4$ を主体とした材料、 $CoAl_2O_4$ を主体とした材料があるが、いずれも耐熱性が低くて、高温で使用できないという問題があった。

【0005】 (c)ジルコニア系を主体とする材料は酸素イオン導電性であるため活性化温度より低い温度域では抵抗値が大きくなり実用上使用できないという問題があった。

【0006】 (d)ペロブスカイト型結晶構造化合物を主体とした材料は僅かでもLa酸化物が未反応のまま残った場合には、その未反応物が大気中の水分と反応して不安定な $La(OH)_3$ となり、素子が崩壊してしまうとか、抵抗値が不安定である等の問題があった。

【0007】 本発明の課題は、これらの問題を解消し、材料の組成を調整することにより広い範囲の抵抗値を得ることができ、1600℃以下の温度で焼結することができ〔ることにより〕、電極の劣化を防ぎ、吸湿性の物質を含まず、雰囲気湿度とか熱履歴による特性の劣化が少なく、室温から1100℃までの広い温度域で使用可能なサーミスタ用磁器組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明のサーミスタ用磁器組成物は、 M^1 はLaを除く3A族に属する元素から選ばれた1種または2種以上の元素を示し、 M^2 は4A、5A、6A、7A及び8族に属する元素から選ばれた1種または2種以上の元素を示すとしたとき、 $(M^1 M^2 O_3)_{1-x} \cdot (M^1 AlO_3)_x$ で表されることを特徴とするサーミスタ用磁器組成物にある。ただし、 X は $0.8 > X > 0$ とする。ここで、 M^2 の元素とAlとが相互に拡散する等、各元素の一部が互いに拡散しあってもよい。ここで、3A族、4A族、5A族、6A族および7A族とは各々IUPAC（国際純粋および応用化学連合）の無機化学命名法委員会（1965年）のとりきめによる元素の周期表の3A、4A、5A、6Aおよび7Aを意味する。

【0009】 また、 M^1 をY、Sm、Pr、Nd、Dy、Ho、Er、Gd及びYbの内から選ばれた1種または2種以上の元素とし、 M^2 をCr、Ti、Mn、Fe及びCoの内から選ばれた1種または2種以上の元素として、 $(M^1 M^2 O_3)_{1-x} \cdot (M^1 AlO_3)_x$ （但し、 $0.8 > X > 0$ ）で表されるサーミスタ用磁器組成物は、吸湿することがなく、強度の劣化がなく、耐熱性の優れた特性が得られる。更に、 X を0.05以上かつ0.5以下としたサーミスタ用磁器組成物は、吸湿することがなく、強度の劣化がなく、耐熱性が優れ、実用上の最適な抵抗値に調整することができて有用である。また、特に $(M^1 M^2 O_3)_{1-x} \cdot (M^1 AlO_3)_x$ に焼結助剤を混合して焼結性を向上させたことを特徴とする組成物を主体としたサーミスタ用磁器組成物は強度も強く耐熱性に優れた特性が得られる。ここで、焼結助剤としては粒界に液相を形成し、磁器の焼結性を高めるものであれば良く、例えばシリカ、ムライト等が好ましく、その添加量は0.5～10重量%、特に

好ましくは0.8～5重量%が良い。

【0010】

【発明の作用】 $M^1 M^2 O_3$ は導電性の高い物質であり、 $M^1 AlO_3$ は導電性の低い物質である。この両者を混合比を変えることにより抵抗値を容易に変化させることができると共に、高温においても安定した抵抗値を維持するサーミスタを得ることができる。高温における安定性が優れている理由は $M^1 M^2 O_3$ とか、 $M^1 AlO_3$ で表される物質は高温で安定である、例えば $YCrO_3$ 、 $YAlO_3$ の融点は各々約2300℃、約1900℃と極めて高温であることによるものと考えられる。また、導電率の高い $YCrO_3$ と絶縁性の高い $YAlO_3$ との混合系において、焼成による副成分の生成がなく、焼成後は、焼結助剤からなるマトリックスとか不可避免的に混入する不純物を除き、 $YCrO_3$ と $YAlO_3$ の2相が主体となり、反応が単純であり安定性が高く、抵抗値の調整が容易となる利点があり、300℃から1100℃の広い温度範囲で 사용할 ことができることを見出した。

【0011】

【実施例1】本発明の第1の実施例を説明する。まず、純度が99.9%以上で平均粒径が1 μm の $Y_2 O_3$ と、純度が98.5%以上で平均粒径が1 μm の $G r$

表1

試料 番号	組 成		抵抗値 (K Ω)			β		抵抗変化率 (%)	
	$YCrO_3$	$YAlO_3$	300℃	650℃	900℃	300-650	650-900	300℃	900℃
1*	100	0	0.45	0.085	0.06	2520	1510	15[-18]	10[-81]
2	95	5	13.2	0.382	0.130	5350	4670	15[-8]	10[-27]
3	90	10	35.6	0.780	0.240	5770	5104	12[-6]	9[-23]
4	80	20	70.0	0.905	0.285	6570	5000	8[-4]	6[-16]
5	70	30	95.4	1.081	0.327	6790	5180	7[-3]	5[-13]
6	65	35	157	1.824	0.478	6730	5800	10[-5]	8[-17]
7	60	40	296	2.836	0.735	7020	5850	13[-6]	7[-16]
8	55	45	363	3.591	0.952	6980	5750	15[-7]	9[-20]
9	50	50	497	5.100	1.385	6920	5650	15[-7]	8[-18]
10*	20	80	>30000	57.0	10.3	—	7409	—	—

(注：*印は比較例を示す。)

【0014】この粉末を直径が0.4mmである白金線を1.2mmの間隙を空けて2本平行に配置した金型に充填して1000Kg/cm²の圧力でプレスすることにより、直径が3mm、厚みが2mmで白金線よりなる2本の電極線を有する図1に示す形状に成形する。その成形品を1550℃の大気中で焼成することによりサーミスタ素子を得る。このようにして得たサーミスタ素子について、300℃、650℃および900℃の大気中

における抵抗値を測定し、温度勾配定数 β を算出した。その結果を表1の抵抗値欄および β 欄に示す。次に、各試料を1000℃の大気中で300時間保持し、その保持の前後の300℃、650℃および900℃における抵抗値を測定することにより耐久性能を調べた。その結果を表1の抵抗変化率欄に示す。また、本発明品はリード線の強度が強く、温度検出器に容易に組み込むことができるものである。これは焼成温度が比較的低いため

2 O_3 を1:1のモル比となるように秤量し、湿式により混合し、乾燥し、その後、1400℃で2時間保持することにより仮焼する。これにより、導電性の高い $YCrO_3$ ができる。この仮焼された $YCrO_3$ を粉砕して平均粒径が約1 μm の粉末とする。別に、純度が99.9%以上で平均粒径が1 μm の $Y_2 O_3$ と、純度が99.9%以上で平均粒径が1 μm の $Al_2 O_3$ を1:1のモル比となるように秤量し、湿式により混合し、乾燥し、その後、1400℃で2時間保持することにより仮焼する。これにより、絶縁性の高い $YAlO_3$ ができる。この仮焼された $YAlO_3$ を粉砕して平均粒径が約1 μm の粉末とする。

【0012】次に、上記で得られた $YCrO_3$ と $YAlO_3$

【0013】

【表1】

あると考えられる。

【0015】表中、 β は温度勾配定数を示し、 β 、抵抗変化率及び抵抗変化率の温度換算値は次式により定義されたものである。

$$\beta = \ln(R/R_0) / (1/K - 1/K_0)$$

$$\text{抵抗変化率} = (R_t - R_0) / R_0 \times 100\%$$

ここで、 \ln は常用対数を示し、 R 及び R_0 は各々絶対温度 K 及び K_0 における抵抗値を示す。300-650及び650-900とあるは各々300℃と650℃、及び650℃と900℃間における温度勾配定数 β を示す。また、 R_t は1000℃で300時間保持後の絶対温度 K_t ($t=300^\circ\text{C}$ 又は 900°C)における抵抗値を示す。抵抗変化率の欄で[]内に示す値は耐久性能試験の前後の抵抗値の変化を温度に変換した温度換算値で、次の式で定義される。

$$\text{温度換算値} = \beta \times K_0 / (\ln(R_t/R_0) \times K_0 + \beta) - K_0$$

【0016】表1から明らかな通り、 YCrO_3 と YAlO_3 の混合比を変えることにより抵抗値の調整を容易に行うことができる。これは、 YCrO_3 と YAlO_3 との反応において副成分の生成がなく、焼成後は2相の混合物となり、反応系が単純であるため抵抗値の調整が比較的容易となるものと考えられる。但し、 YAlO_3 の割合を80%以上とすると焼結性が悪くなり、300℃における抵抗値が30M Ω を越えてしまい、300℃以下の温度域では抵抗値の検出が困難となり、低温用の検知装置用サーミスタ素子として使用するには適さないものとなる。特に、自動車の排気ガスの温度、自動車の排気ガス浄化用触媒装置の過熱防止用警報装置として使用するにはサーミスタ素子の抵抗値はハーネスのリード線間の絶縁抵抗より大きな値となると事実上検出不可能となり、そのリード線間の絶縁抵抗は数十M Ω 程度に低下することがあり、試料番号10は350℃において30M Ω 以上という値であって使用できなくなる。

表2

試料 番号	組 成		抵抗値 (K Ω)			β		抵抗変化率 (%)	
	YbCrO_3	$\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	300℃	650℃	900℃	300-650	650-900	300℃	900℃
11	60	40	150	1.467	0.450	6990	5120	16[-7]	6[-15]

【0021】試料番号11につき、1100℃の大気中に10時間保持し、その保持の前後の300℃および900℃の抵抗値を測定し抵抗変化率を調べた結果、300℃において11%の変化があり、温度換算値で-5℃の変化であった。また900℃においては7%の抵抗変化率があり、温度換算値で-17℃の変化であった。

【0022】次に、第3の実施例を示す。 Y_2O_3 の換

【0017】次に、サーミスタ素子の耐久性能試験による抵抗変化率は試料番号10を除き20%以内となったが、試料番号1は β が小さいため、温度換算値では-81℃と温度精度が悪くなり検知装置用サーミスタ素子として適さない。試料番号7につき、1100℃の大気中に10時間保持し、その保持の前後の300℃及び900℃の抵抗値を測定し抵抗変化率を調べた結果、300℃において7%の変化があり、温度換算値で-3℃の変化であった。また900℃においては12%の抵抗変化率があり、温度換算値で-26℃の変化であった。

【0018】次に第2の実施例を示す。純度が99.9%以上で平均粒径が1.5 μm の Yb_2O_3 と、純度が98.5%以上で平均粒径が1 μm の Cr_2O_3 を1:1のモル比となるように秤量し、湿式により混合し、乾燥し、その後、1400℃で2時間保持することにより仮焼する。これにより、導電性の高い YbCrO_3 ができる。この仮焼された YbCrO_3 を粉砕して平均粒径が約1 μm の粉末とする。別に、純度が99.9%以上で平均粒径が1.5 μm の Yb_2O_3 と、純度が99.9%以上で平均粒径が1 μm の Al_2O_3 を1:1のモル比となるように秤量し、湿式により混合し、乾燥し、その後、1400℃で2時間保持することにより仮焼する。この仮焼されたものを粉砕して平均粒径が約1 μm の粉末とする。

【0019】上記で得られた2種類の粉末を表2に示す組成となるよう秤量して、第1の実施例と同様の方法によりサーミスタ素子を製作し、各性能を測定した。その結果を表2に示す。なお、表2～表4の各欄は表1と同一の意味である。 $\text{Yb}(\text{Cr}_{0.60}\text{Al}_{0.40})\text{O}_3$ と表される試料番号11は300℃で150K Ω であり低温から高温まで使用できるサーミスタ素子を得ることができた。

【0020】

【表2】

わりに純度が99.9%で平均粒径が1 μm である Er_2O_3 を用いる他は第1の実施例と同様の方法により表3に示す組成よりなるサーミスタ素子を得た。そのサーミスタ素子を第1の実施例と同様の測定を行い、表3に示す結果を得た。

【0023】

【表3】

表 3

試料 番号	組 成		抵抗値 (KΩ)			β		抵抗変化率 (%)	
	ErCrO ₃	ErAlO ₃	300℃	650℃	900℃	300-650	650-900	300℃	900℃
12	60	40	250	2.010	0.590	7288	5308	12[-5]	7[-18]

【0024】試料番号12につき、1100℃の大気中に10時間保持し、その保持の前後の300℃及び900℃の抵抗値を測定し抵抗変化率を調べた結果、300℃において14%の変化があり、温度換算値で-6℃の変化であった。また900℃においては8%の抵抗変化率があり、温度換算値で-20℃の変化であった。

【0025】次に、第4の実施例を示す。Y₂O₃の代わりに純度が99.9%で平均粒径が1μmであるGd₂O₃を用いる他は第1の実施例と同様の方法により表4に示す組成よりなるサーミスタ素子を得た。そのサーミスタ素子を第1の実施例と同様の測定を行い、表4に表4

示す結果を得た。表4において、抵抗変化率は1000℃で300時間保持したときの、その保持の前後の抵抗値の変化率およびその温度換算値を示す。これより、

(GdCrO₃)_{1-x} · (YAlO₃)_x系組成において、特にXを0.2~0.5とすることにより、実用上最適の抵抗値となりまた高温に保持しても抵抗値の変化率の少ないまた抵抗値の温度換算値の少ないサーミスタ素子を得ることができる。

【0026】

【表4】

試料 番号	組 成		抵抗値 (KΩ)			β		抵抗変化率 (%)	
	GdCrO ₃	YAlO ₃	300℃	650℃	900℃	300-650	650-900	300℃	900℃
13	80	20	450	0.530	0.165	6710	5050	15.6[-7]	3.8[-10]
14	60	40	150	1.650	0.430	6820	5820	18.3[-8]	4.8[-11]
15	50	50	212	2.950	0.750	6460	5930	22.2[-10]	4.0[-9]

【0027】試料番号14につき、1100℃の大気中に10時間保持し、その保持の前後の300℃及び900℃の抵抗値を測定し抵抗変化率を調べた結果、300℃において18.4%の変化があり、温度換算値で-8℃の変化であった。また900℃においては44%の抵抗変化率があり、温度換算値で-10℃の変化であった。

【0028】本発明によれば、高温における安定性が優れ、広い温度範囲で使用可能で、機械的強度が強く、例えば自動車の排気ガスの浄化用触媒の過熱検知装置と

か、排気ガス還流装置の還流ガス温の検知装置等高温のガス温の測定装置又は振動の激しい場所で高温の測定装置、その他各種の炉の温度検出装置として使用できるサーミスタ用磁器組成物を提供することができた。

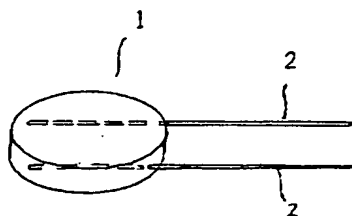
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例を示す図

【符号の説明】

- 1 サーマスタ素子
- 2 電極

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 末松 義朗
愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号 日
本特殊陶業株式会社内